

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-116538

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/028
G08F290/12
G02B 5/20
G02F 1/1335
G03F 7/038
H01L 27/14

(21)Application number : 2001-201589

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 03.07.2001

(72)Inventor : TANIGAWA KEIKO
KATO SATOSHI
FUJIWARA HIDEYORI

(30)Priority

Priority number : 2000216962 Priority date : 18.07.2000 Priority country : JP

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND COLOR FILTER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photopolymerizable composition having good image forming property and excellent in heat resistance and a color filter using the photopolymerizable composition.

SOLUTION: In the photopolymerizable composition containing an alkali-soluble resin, a photopolymerizable monomer and a photopolymerization initiator, the alkali-soluble resin has (1) a cyclic imido group bonding to the principal chain directly or by way of a divalent linking group, (2) a carboxyl group bonding to the principal chain directly or by way of a divalent linking group and (3) a group having an ethylenically unsaturated double bond, all in a side chain.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-116538
(P2002-116538A)

(43)公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/028		G 0 3 F 7/028	2 H 0 2 5
C 0 8 F 290/12		C 0 8 F 290/12	2 H 0 4 8
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335	5 0 5 4 J 0 2 7
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1 4 M 1 1 8
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-201589(P2001-201589)

(22)出願日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(31)優先権主張番号 特願2000-216962(P2000-216962)

(32)優先日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 谷川 景子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72)発明者 加藤 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性組成物及びそれを用いたカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】 良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、および、該光重合性組成物を用いたカラーフィルターを提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、側鎖に下記の基を有することを特徴とする光重合性組成物。

(1) 直接又は2価の連結基を介して主鎖に結合する環状イミド基、(2) 直接又は2価の連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基、(3) エチレン性不飽和二重結合を有する基

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、

アルカリ可溶性樹脂が、側鎖に下記の基を有することを特徴とする光重合性組成物。

(1) 直接又は 2 価の連結基を介して主鎖に結合する環状イミド基、

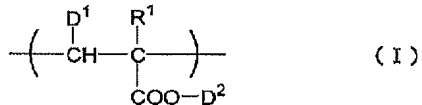
(2) 直接又は 2 価の連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基、

(3) エチレン性不飽和二重結合を有する基

【請求項 2】 アルカリ可溶性樹脂が、少なくとも下記一般式 (I)、(II) および (III) で表される構成単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載の光重合性組成物。

一般式 (I) ;

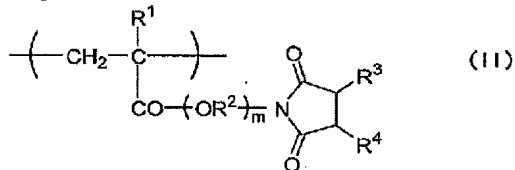
【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 D^1 は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又はカルボキシル基を表し、 D^2 は水素原子又はカルボキシル基を有する基を表す。)

一般式 (II) ;

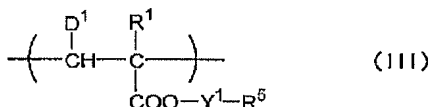
【化 2】



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基、 R^2 は置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキレン基を表し、 m は 1～3 の整数を表す。 R^3 および R^4 は各々独立に水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基を表すか、または互いに結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成する。)

一般式 (III) ;

【化 3】



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基を表し、 D^1 は水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基又はカルボキシル基を表し、 Y^1 は 2 価の連結基、 R^5 はエチレン性不飽和二重結合を有する基を表す。)

【請求項 3】 上記一般式 (I) において、 D^2 は、 H 、 $-\text{Y}^2 - \text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2 - \text{OCO} - \text{Y}^3 - \text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2 - \text{C}(\text{COOH}) - \text{Y}^4 - \text{COOH}$ 、又は $-\text{Y}^2 - \text{R}^8$ で示されることを特徴とする請求項 2 に記載の光重合性組成物 (但し、 $-\text{Y}^2 -$ は、アルキレン基、 $-\text{Y}^3 -$ は、炭素数 2～4 のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基、 $-\text{Y}^4 -$ は、炭素数 2～4 のアルキレン基又はアルケニレン基、 R^8 は、フタル酸基、又はヘキサヒドロフタル酸基を表す。)

10 【請求項 4】 上記一般式 (III) において、 Y^1 は $-\text{R}^6 -$ 、 $-\text{R}^6 \text{O} -$ 、 $-\text{W} - \text{R}^7 - \text{Z} -$ または $-\text{W} - \text{R}^7 - \text{Z} - \text{O} -$ で示される連結基から選ばれることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の光重合性組成物 (但し、 R^6 は置換されていてもよい炭素数 1～5 のアルキレン基を表し、 W および Z は各々独立に、直接結合または炭素数 1～3 のアルキレン基を表し、 R^7 は各々置換されていてもよいシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環を表す。)

20 【請求項 5】 上記一般式 (III) において、 R^5 は、フェニル基で置換されていてもよい、エチレン性不飽和二重結合を有する炭素数 1～6 の脂肪族炭化水素基、フェニル基で置換されていてもよい、エチレン性不飽和二重結合を有する炭素数 1～6 の脂肪族カルボン酸残基、又はエチレン性不飽和二重結合を有する芳香族ケトン基から選ばれることを特徴とする請求項 2 ないし 4 のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項 6】 アルカリ可溶性樹脂が、一般式 (I) で表される構成単位と一般式 (II) で表される構成単位と一般式 (III) で表される構成単位との合計に対して、一般式 (I) で表される構成単位を 5～70 モル%、一般式 (II) で表される構成単位を 5～70 モル%、および一般式 (III) で表される構成単位を 5～70 モル% 含むことを特徴とする請求項 2 ないし 5 のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項 7】 前記アルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が、1500～150000 である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の光重合性組成物。

40 【請求項 8】 前記アルカリ可溶性樹脂の酸価が 5～2000 mg KOH/g である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項 9】 前記アルカリ可溶性樹脂の二重結合当量が 1000 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の光重合性組成物。

50 【請求項 10】 アルカリ可溶性樹脂が、一般式 (I) で示される構成単位を形成しうる重合性モノマー、および一般式 (II) で示される構成単位を形成しうる重合性モノマーを含む単体を重合して得られる基幹ポリマーのカルボキシル基の一部に、エポキシ基とエチレン性不飽和二重結合とを有する化合物を反応させることによ

り、一般式 (III) で表される構成単位を形成して得られることを特徴とする、請求項 2 ないし 9 のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項 11】 基幹ポリマーが有するカルボキシル基に対し、エポキシ基とエチレン性不飽和二重結合とを有する化合物が、10～90モル%反応していることを特徴とする請求項 10 に記載の光重合性組成物。

【請求項 12】 請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の光重合性組成物、および色材を含有することを特徴とする光重合性着色組成物。

【請求項 13】 透明基板上に、請求項 12 に記載の光重合性着色組成物を用いて形成された画素を有するカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルターに関し、特に、液晶表示素子や固体撮像素子等に使用されるカラーフィルターの画素又はブラックマトリックス等の着色画

10

20

【0002】

【従来の技術】 従来より、液晶表示素子や固体撮像素子等に使用されるカラーフィルターは、通常、ガラス、プラスチックシート等の透明基板上に、格子状、ストライプ状、又はモザイク状等に配置して形成したブラックマトリックス間に、赤、緑、青 (RGB) 等の 3 種以上の異なる色パターンの画素を配列した構造とされており、各画素の光量を調整することによりマルチカラーやフルカラーに対応可能とされると共に、ブラックマトリックスが各色間の混色抑制によるコントラストの向上や光漏れによる駆動素子の誤作動を防ぐ役割を果たしている。

30

【0003】 そして、その画素の形成方法としては、染色法、電着法、インクジェット法、顔料分散法等の各種の方法が用いられているが、今後の大型化において有望視されている顔料分散法は、溶剤中に分散剤を用いて色材を分散させ、光重合性不飽和化合物、光重合開始剤、及びアルカリ可溶性樹脂等を加えた塗布液を、透明基板上に塗布し、乾燥させた後、フォトマスクを介して露光し、現像処理して色パターンを形成し、熱処理して固着する操作を各色毎に繰り返す方法が採られており、そのアルカリ可溶性樹脂としては、アクリル系重合体が主として用いられ、中でも、例えば、特開平 8-211607 号、特開平 8-259624 号、特開平 8-262221 号各公報等に開示されるような、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物を反応させることにより得られるアルカリ可溶性樹脂が注目されている。

40

【0004】 しかしながら、従来より知られる前記アル

50

カリ可溶性樹脂を用いた光重合性組成物は、例えば、色パターン固着工程や表面への ITO 電極形成工程等において 200℃ 以上の高温下に晒された際、画素が黄変する等により光透過率が低下し、結果として色純度が低下する等の欠点があり、その改良が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前述の従来技術に鑑み、カラーフィルターの画素又はブラックマトリックス等の着色画像の形成のための光重合性組成物における前述の点に解決を与えるべくなされたものであって、良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルターを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は鋭意検討した結果、アルカリ可溶性樹脂が、側鎖部分に環状イミド基を持つ特定の樹脂である場合、上記問題が解決することを見出した。すなわち本発明の要旨は、アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有してなる光重合性組成物において、アルカリ可溶性樹脂が、側鎖に下記の基を有することを特徴とする光重合性組成物。

(1) 直接又は 2 個の連結基を介して主鎖に結合する環状イミド基、(2) 直接又は 2 個の連結基を介して主鎖に結合するカルボキシル基、(3) エチレン性不飽和二重結合を有する基に存する。本発明の他の要旨は、上記の光重合性組成物および色材を含有することを特徴とする光重合性着色組成物、並びに透明基板上に、該光重合性着色組成物を用いて形成された画像 (画素) を有するカラーフィルターに存する。

【0007】

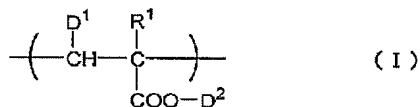
【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において、「(メタ) アクリル～」、「(メタ) アクリレート」等は、「アクリル～またはメタクリル～」、「アクリレートまたはメタクリレート」等を意味するものとし、例えば「(メタ) アクリル酸」は「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味するものとする。

【0008】 本発明のポイントは、アルカリ可溶性樹脂として、環状イミド基、カルボキシル基、およびエチレン性不飽和二重結合を側鎖部分に有する共重合体を使用することにより、黄変および熱分解による重量減少が少ない、高い耐熱性を有する光重合性組成物が得られるということにある。環状イミド基及びカルボキシル基は、それぞれ独立に、主鎖に直接結合していてもよく、また、2 個の連結基を介して結合していてもよい。このような樹脂として、好ましくは下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される構成単位を有する樹脂が挙げられる。

一般式 (I) ;

【0009】

【化4】

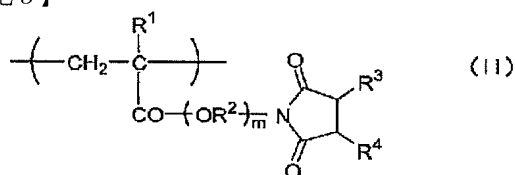


【0010】（式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 D^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はカルボキシル基を表し、 D^2 は水素原子又はカルボキシル基を有する基を表す。）

一般式（II）；

【0011】

【化5】

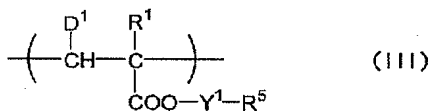


【0012】（式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基、 R^2 は置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基を表し、 m は1～3の整数を表す。 R^3 および R^4 は各々独立に水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基を表すか、または互いに結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成する。）

一般式（III）；

【0013】

【化6】



【0014】（式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～6のアルキル基を表し、 D^1 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基又はカルボキシル基を表し、 Y^1 は2価の連結基、 R^5 はエチレン性不飽和二重結合を有する基を表す。）

【0015】中でも、本発明の好適な態様としては、上記アルカリ可溶性樹脂の構成単位を示す一般式（I）において、 D^2 は、 H 、 $-\text{Y}^2-\text{COOH}-$ 、 $-\text{Y}^2-\text{OCO}-\text{Y}^3-\text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2-\text{C}(\text{COOH})-\text{Y}^4-\text{COOH}$ 、又は $-\text{Y}^2-\text{R}^8$ で示されること（但し、 $-\text{Y}^2-$ は、アルキレン基、 $-\text{Y}^3-$ は、炭素数2～4のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基、 $-\text{Y}^4-$ は、炭素数2～4のアルキレン基又はアルケニレン基、 R^8 は、フタル酸基、又はヘキサヒドロフタル酸基を表す。）一般式（III）において、 Y^1 は $-\text{R}^6-$ 、 $-\text{R}^6\text{O}-$ 、 $-\text{W}-\text{R}^7-\text{Z}-$ または $-\text{W}-\text{R}^7-\text{Z}-\text{O}-$ で示される連結基から選ばれること（但し、 R^6 は置換されていてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表し、 W お

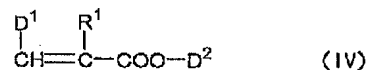
よび Z は各々独立に炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R^7 は各々置換されていてもよいシクロヘキサン環、ベンゼン環またはナフタレン環を表す。）及び R^5 はフェニル基で置換されていても良い、エチレン性不飽和二重結合を有する炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、フェニル基で置換されていても良い、エチレン性不飽和二重結合を有する炭素数1～6の脂肪族カルボン酸残基、又はエチレン性不飽和二重結合を有する芳香族ケトン基から選ばれることが挙げられる。

10 【0016】本発明のアルカリ可溶性樹脂の一般式

（I）で示される構成単位を形成し得る「カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマー」としては、下記式（IV）で表される。

【0017】

【化7】



【0018】（式中は、 R^1 、 D^1 、 D^2 は一般式（I）におけると同義である。）

式中、 D^2 のカルボキシル基を有する基としては、 $-\text{Y}^2-\text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2-\text{OCO}-\text{Y}^3-\text{COOH}$ 、 $-\text{Y}^2-\text{C}(\text{COOH})-\text{Y}^4-\text{COOH}$ 、又は $-\text{Y}^2-\text{R}^8$ で示される基から選ばれる（但し、 $-\text{Y}^2-$ は、アルキレン基、 $-\text{Y}^3-$ は、炭素数2～4のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基、 $-\text{Y}^4-$ は、炭素数2～4のアルキレン基又はアルケニレン基、 R^8 は、フタル酸基、又はヘキサヒドロフタル酸基を表す。）。

【0019】具体的には、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルマイレン酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシブチルマレイン酸等の（メタ）アクリロイロキシ低級アルキル基を有する脂肪族又は芳香族ジカルボン酸、（メタ）アクリル酸に ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものである単量体などが挙げられる。これらの中、特に好ましい

7

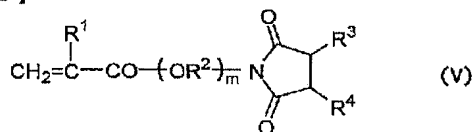
ものは(メタ)アクリル酸である。これらのモノマーは単独でも複数種使用してもよい。

【0020】本発明のアルカリ可溶性樹脂中における、一般式(I)で表される構成単位が占める割合は、一般式(I)、(II)及び(III)で表される各構成単位の合計に対して、5～70mol%であることが好ましく、さらに好ましくは、10～50mol%である。5mol%未満だと、アルカリ現像液に対する溶解性が十分ではなく、70mol%を超えると耐熱性が低下する傾向となる。

【0021】本発明のアルカリ可溶性樹脂において、一般式(II)で表される構成単位を形成する重合性モノマーは、下記一般式(V)で示される2位にアルキル基を有し得るアクリル酸エステル化合物である。

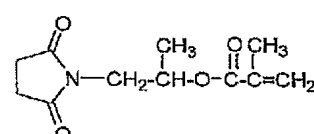
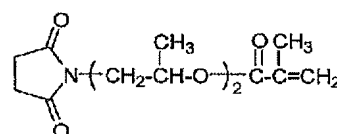
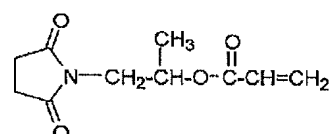
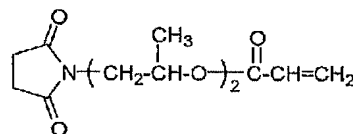
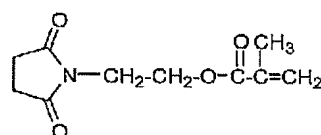
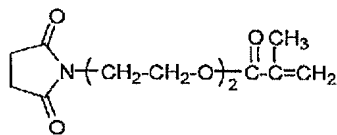
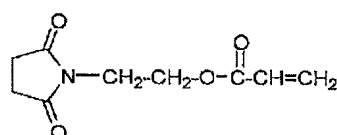
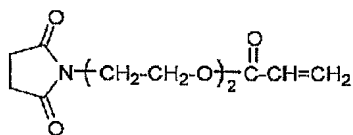
【0022】

【化8】



20

*



【0026】

【化10】

40

8

*【0023】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び m は、一般式(II)におけるものと同義である。)

一般式(V)中、 R^1 で表される炭素数1～6のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル基等が挙げられるがメチル基が好ましい。また、 R^2 の置換されていてもよい炭素数1～6のアルキレン基としては、メチレン、エチレン基等が挙げられる。これらは直鎖であっても分岐していてもよい。

【0024】 R^3 および R^4 としては、水素原子またはメチル、エチル、プロピル、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基を表すか、あるいは R^3 と R^4 が結合して飽和または不飽和の炭化水素環を形成する。炭化水素環は、5員環または6員環が好ましい。該重合性モノマーとしては、例えば下記に示す化合物が挙げられる。

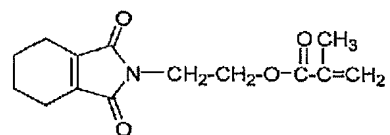
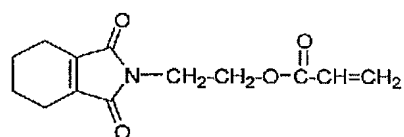
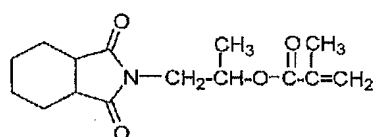
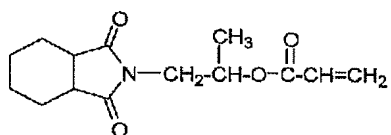
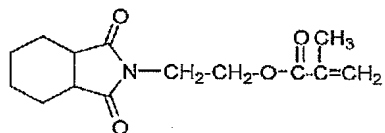
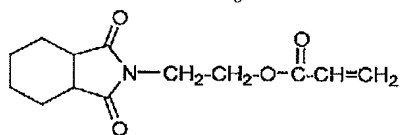
【0025】

【化9】

(6)

特開 2002-116538

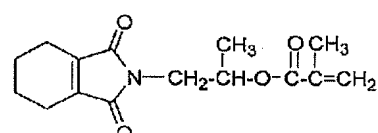
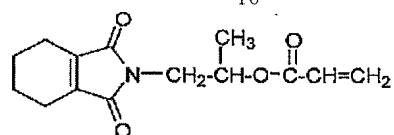
9



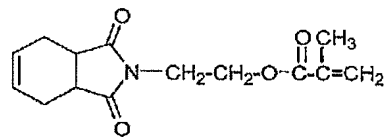
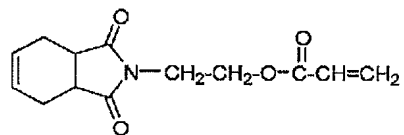
【0027】

【化11】

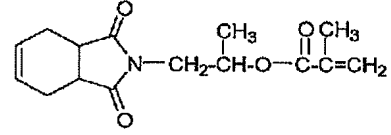
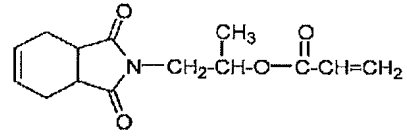
10



10



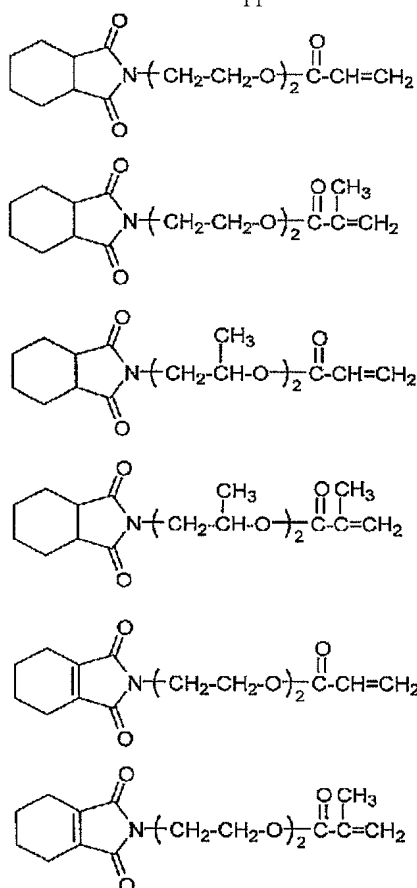
20



【0028】

【化12】

11



【0029】

【化13】

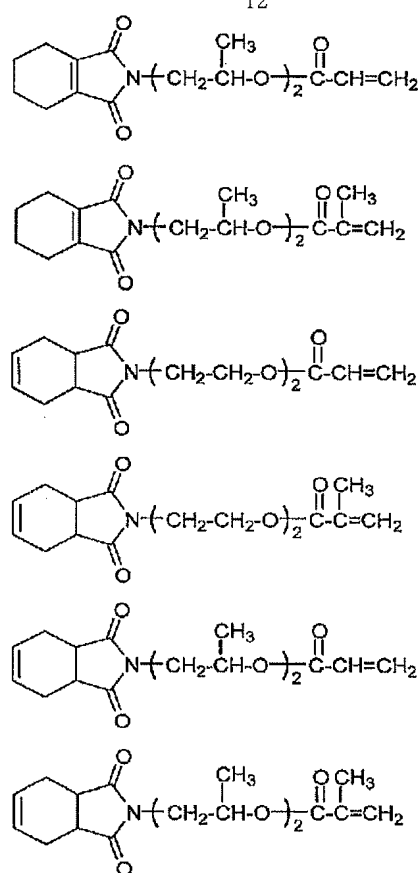
(7)

特開2002-116538

12

10

20



【0030】本発明のアルカリ可溶性樹脂中、一般式

(II) で表される構成単位の占める割合は、一般式

(I)、(II) 及び (III) で表される各構成単位の合計に対して5~70mol%であるのが好ましく、より好ましくは20~70mol%である。5mol%未満では耐熱性向上効果が不十分となる場合があり、70mol%を超えると現像性が低下する恐れがある。

【0031】更に、本発明のアルカリ可溶性樹脂は、一般式(III)で示される構成単位を有するもので、該構成単位は $-COO-Y^1-R^5$ (Y^1 は2価の連結基であり、 R^5 はエチレン性不飽和二重結合を有する基を表す。)構造を有しており、この R^5 が光重合性組成物の硬化性に大きく影響している。

【0032】 $-COO-Y^1-R^5$ における Y^1 として

は、2価の連結基であれば何でもよいが、 $-R^6-$ 、 $-R^6-O-$ (R^6 は置換されていてもよい炭素数1~5のアルキレン基を表す)、 $-W-R^7-Z-$ または $-W-R^7-Z-O-$ (但し、 W および Z は各々独立に、直接結合または炭素数1~3のアルキレン基を表し、 R^7 は各々置換されていてもよいシクロヘキシル環、ベンゼン環またはナフタレン環を表す。)が好ましい。中でも、 R^7 としてシクロヘキシル環を有する $-W-R^7-Z-$ または $-W-R^7-Z-O-$ がより好ましい。

【0033】 R^5 としては、エチレン性不飽和二重結合を有する基であれば何でも良いが、フェニル基で置換さ

れていても良いエチレン性不飽和二重結合を有する炭素数1～6の脂肪族炭化水素基若しくは脂肪族カルボン酸残基、又はエチレン性不飽和二重結合を有する芳香族ケトン基から選ばれ、具体的には、(メタ)アクリロイル基、アルケニル基、シンナモイル基、シンナミリデン基、カルコン基、アリル基、クロトニル基、ビニル基が好ましく、特に好ましくは、(メタ)アクリロイル基である。アルカリ可溶性樹脂は、 $-COO-Y^1-R^5$ 基を1種または2種以上有していてもよい。

【0034】本発明のアルカリ可溶性樹脂は、例えば一般式(I)で表される構成単位と、一般式(II)で表される構成単位を有する重合体(以下、基幹ポリマーと称する)を調製し、該基幹ポリマーが有するカルボキシル基、具体的には構成単位(I)が有するカルボキシル基等に、エチレン性不飽和二重結合と反応性官能基を併せ持つ化合物を反応させることにより、一般式(III)で表される構成単位を形成し得ることができる。

【0035】本発明のアルカリ可溶性樹脂中における一般式(III)で示される構成単位、即ち $-COO-Y^1-R^5$ 構造を形成している割合は特に限定されないが、一般式(I)、(II)及び(III)で表される各構成単位の合計に対して通常5～70mol%である。また、基幹ポリマーが有するカルボキシル基にエチレン性不飽和二重結合と反応性官能基とを併せ持つ化合物を反応させることにより一般式(III)で表される構成単位を形成する場合、基幹ポリマーのカルボキシル基の内10～90mol%を反応させるのが好ましく、30～80mol%であれば特に好ましい。又、後述する様にアルカリ可溶性樹脂の全体としての樹脂酸価が5～200mg/gの範囲となる割合であるのが好ましい。

【0036】本発明のカルボキシル基を有する基幹ポリマーは、「カルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマー」と、上記一般式(II)の構成単位を形成しうる重合性モノマーを任意の方法で重合して得られるが、重合反応条件は特に限定されず、例えば、重合開始剤の存在下、適当な溶媒中、50～150℃に加熱することにより行われる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化物系の触媒を使用することができ、溶媒としては上記モノマーを溶解するものであれば良く、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、エタノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類などが挙げられる。

【0037】上記基幹ポリマーの重合反応には、ラジカル重合法またはアニオン重合法などが用いられ、特にラジカル重合法が好ましい。塊状重合、乳化重合、懸濁重合、溶液重合など、適宜の方法により製造することができるが、得られる共重合体の分子量の制御や、作業性

等から、溶液重合が好ましく用いられる。溶媒重合による共重合体の製造は、有機溶剤と重合開始剤との存在下でモノマー混合物を加熱混合し、場合により重合調節剤の添加により、反応を制御して行うことができる。

【0038】なお、本発明のアルカリ可溶性樹脂において、一般式(I)～(II)で示される構成単位を含む基幹ポリマーを製造するに際し、他の重合性化合物を共重合させても良い。他の共重合可能な任意の重合性化合物としては、特に限定されないが、具体的にはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；N-ビニルピロリドン；スチレンおよびその誘導体、 α -メチルスチレン等のスチレン類、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、アルコキシメチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド類；(メタ)アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のその他のビニル化合物、およびポリメチルメタクリレートマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマー、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレートマクロモノマーなどのマクロモノマー類などが挙げられる。特に好ましくは、スチレン、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートである。これらは単独でも複数種併用してもよい。

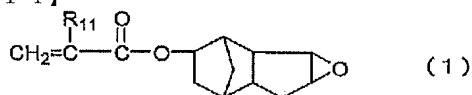
【0039】他の重合性化合物から形成される構成単位の、アルカリ可溶性樹脂中に占める割合が多すぎると感光性や現像性が低下するので、通常、80mol%以下、好ましくは70mol%以下である。アルカリ可溶性樹脂に $-COO-Y^1-R^5$ 構造を形成する方法としては、例えば、1)カルボキシル基を有する重合体(基幹ポリマー)のカルボキシル基の一部にエチレン性不飽和二重結合とエポキシ基とを有する化合物を反応させる、2)カルボン酸無水物を官能基として有する樹脂(基幹ポリマー)をエチレン性不飽和二重結合と水酸基とを有する化合物によりハーフエステル化する、等を代表的に挙げることができ、いずれの方法を用いても良い。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、1)カルボキシル基を有する(基幹ポリマー)のカルボキシル基の少なくとも一部にエチレン性不飽和二重結合とエポキシ基とを有する化合物を反応させる方法が最も好ましい。以下この方法に

ついて詳述する。

【0040】基幹ポリマーのカルボキシル基に反応させるエチレン性不飽和二重結合とエポキシ基を有する化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、（イソ）クロトン酸グリシジルエーテル、N-（3，5-ジメチル-4-グリシジル）ベンジルアクリルアミド、（3，4-エポキシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレートや下記に掲げる化合物（1）～（13）等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

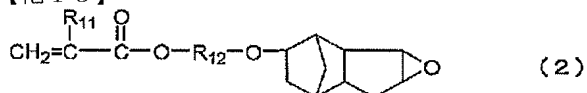
【化 1 4】



【0042】（式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基を表す）

【 0 0 4 3 】

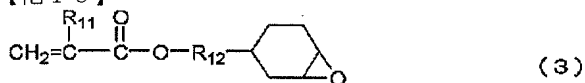
【化 1 5】



【0044】（式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す）

【 0 0 4 5 】

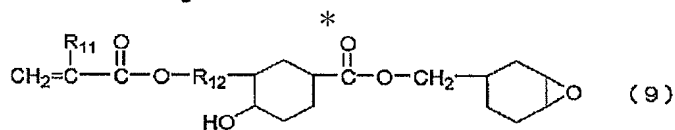
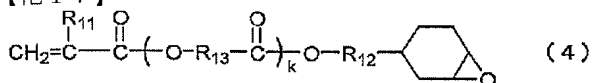
【化 1 6】



【0046】(式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

【 0 0 4 7 】

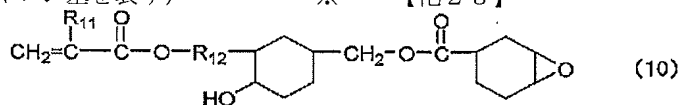
【化 1 7】



【0058】（式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す）

※【0059】

※ 【化23】



【0060】(式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

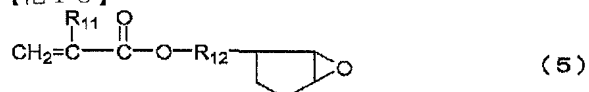
【 0 0 6 1 】

【化24】

*【0048】(式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基、R₁₃ は炭素数1～10の炭化水素基、kは0又は1～10の整数を表す)

【0049】

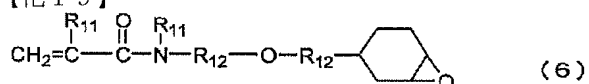
【化 1 8】



【0050】（式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す）

【0051】

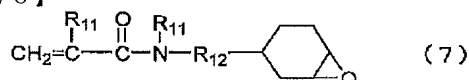
【化 19】



【００５２】（式中、 R_{11} は各々独立に水素原子又はメチル基、 R_{12} は各々独立に炭素数１～１０のアルキレン基を表す）

【0053】

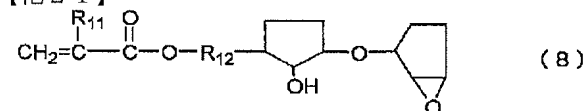
20 【化20】



【0054】（式中、R₁₁ は各々独立に水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す）

【 0 0 5 5 】

【化2 1】



【0056】（式中、R₁₁ は水素原子又はメチル基、R₁₂ は炭素数1～10のアルキレン基を表す）

【 0 0 5 7 】

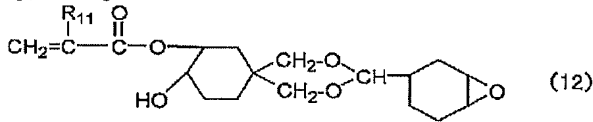
【化 2 2】

17

R_{12} は炭素数1～10のアルキレン基を表す)

【0063】

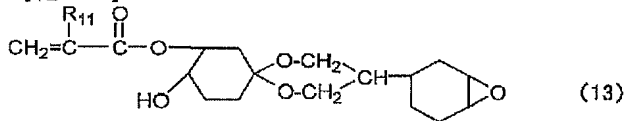
【化25】



【0064】(式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表す)

【0065】

【化26】



【0066】(式中、 R_{11} は水素原子又はメチル基を表す)

【0067】上記化合物の内、エポキシ基が脂環式エポキシ基である化合物が好ましい。特に好ましくは、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレートである。

【0068】カルボキシル基を有する重合体(基幹ポリマー)のカルボキシル基にエチレン性不飽和二重結合とエポキシ基を有する化合物を反応させる方法としては公知の手法を用いることができる。例えば、上記カルボキシル基を有する基幹ポリマー及びエチレン性不飽和二重結合とエポキシ基とを有する化合物を、触媒として、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等、また重合禁止剤として、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ナフチルアミン等を用い、有機溶剤中反応温度50～150℃で数～数十時間反応させることにより基幹ポリマーのカルボキシル基にエポキシ基を反応させ、エチレン性不飽和二重結合を有する基を導入することができる。

【0069】本発明における、アルカリ可溶性樹脂の構成単位である基幹ポリマーへのエチレン性不飽和二重結合を有するエポキシ化合物の導入量は、基幹ポリマーに含まれるカルボキシル基の10～90mol%であることが必要であり、好ましくは30～80mol%である。10mol%以下だと、架橋密度が不足し、耐熱性が低下するおそれがあり、90mol%以上では、アルカリ現像性が不足し、パターンニング性を悪化させるおそれがある。

【0070】本発明のアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、分子量と略称する)は、組成物の所望の特性に応じて適宜選定することができるが、好

18

ましくは1500～150,000、さらに好ましくは3000～100,000である。1500未満では十分な硬化膜強度が得られず、また150,000を超えると塗布性が悪化する傾向にある。また、適度なアルカリ現像性を付与するためには、その酸価が5～200mg KOH/gであることが好ましく、10～160mg KOH/gであることがより好ましい。さらに、露光時に充分高い感度を有するには、二重結合当量が1,000以下であるのが好ましく、700以下であるのが更に好ましく、500以下であるのが特に好ましい。尚、ここで、二重結合当量とは、前記カルボキシル基含有重合体の側鎖に導入されたエチレン性不飽和結合(C=C)1モル当たりのアルカリ可溶性樹脂重量をg数で表したものである。

【0071】本発明の光重合性組成物に用いられる光重合性モノマーとは、エチレン性不飽和基を少なくとも1個有する化合物である。分子内にエチレン性不飽和基を1個有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、エチレン性不飽和結合を1個有するカルボン酸と多(単)価アルコールのモノエステル等が挙げられる。

【0072】本発明においては、光重合性モノマーとして1分子中にエチレン性不飽和基を二個以上有する多官能エチレン性単量体を使用する事が感度の面で望ましい。かかる多官能エチレン性単量体の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸及び多価カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

【0073】前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては特に限定されないが、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパン三アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトール三アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0074】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンアクリレ

10

20

30

40

50

ート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジ
アクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロ
ールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物
のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙
げられる。

【0075】不飽和カルボン酸または多価カルボン酸
と、多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得ら
れるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的
な具体例を挙げれば、(メタ)アクリル酸、フタル酸、
及びエチレングリコールの縮合物；(メタ)アクリル
酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物；
(メタ)アクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリ
トールの縮合物；(メタ)アクリル酸、アジピン酸、ブ
タンジオール及びグリセリンの縮合物等がある。

【0076】その他、本発明に用いられる多官能エチレ
ン性単量体の例としては、ポリイソシアネート化合物と
水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルまたはポリイソ
シアネート化合物とポリオールおよび水酸基含有(メ
タ)アクリル酸エステルを反応させて得られる様なウレ
タン(メタ)アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒ
ドロキシ(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリル酸
との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチ
レンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル
酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート
等のビニル基含有化合物等が有用である。

【0077】本発明に用いられる光重合開始剤は、活性
光線によりエチレン性不飽和基を重合させる化合物であ
れば特に限定されないが、例えば、2-(4-メトキシ
フェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-
トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-
ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-
エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチ
ル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニル
ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-
トリアジン等のハロメチル化トリアジン誘導体、2-トリ
クロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,
3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-
[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-
オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-
(2'-(6"-ベンゾフリル)ビニル)]-1,
3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-
フリル-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチ
ル化オキサジアゾール誘導体、2-(2'-クロロフェ
ニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-
(2'-クロロフェニル)-4,5-ビス(3'-メト
キシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フル
オロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量
体、2-(2'-メトキシフェニル)-4,5-ジフェ
ニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)
-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体等のイミダゾ

ール誘導体等が挙げられる。

【0078】他の光重合開始剤として、ベンゾインメチ
ルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾイン
イソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル
等のベンゾインエーテル類、2-メチルアトラキノ
ン、2-エチルアトラキノ
ン、2-t-ブチルアトラキノ
ン、1-クロロアトラキノ
ン等のアトラキノ
ン誘導体、ベンズアンスロン誘導体、ベンゾフェノン、ミヒ
ラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベ
ンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロ
ベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カル
ボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,
2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-
ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘ
キシルフェニルケトン、α-ヒドロキシ-2-メチル
フェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル
-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキ
シ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル
-(4'-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ
-1-プロパン、1,1,1-トリクロロメチル-(p-
ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体、
チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソ
プロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、
2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチ
オキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン
等のチオキサントン誘導体等が挙げられる。

【0079】更に、p-ジメチルアミノ安息香酸エチ
ル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エ
ステル誘導体、9-フェニルアクリジン、9-(p-メ
トキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体、
9,10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘
導体、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジクロライ
ド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニ
ル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,
4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シ
クロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テ
トラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエ
ニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-
1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-2,6-
ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエ
ニル-Ti-2,4-ジフルオロフェニル-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-
2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-
2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペ
ンタジエニル-Ti-2,6-ジフルオロ-3-(ピ
ル-1-イル)-フェニ-1-イル等のチタノセン誘導
体等も挙げられる。これらの光重合開始剤の中では、ビ
イミダゾール誘導体またはチタノセン誘導体が特に重合
効率が高いので好ましい。

【0080】また、これらの光重合開始剤と併用される好ましい増感色素としては、例えば特開平3-239703号公報、特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン化合物、特開昭63-221110号公報に記載されている3-ケトクマリン化合物、特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報に記載のキサンテン色素、特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、特開昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報、特開昭56-166154号公報、特開昭59-56403号公報 10 に記載の(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトン、スチリル系色素、特開平6-295061号公報に記載のジュロリジル基を有する増感色素、WO96/23237号公報記載のジアミノベンゼン化合物等を挙げることができる。

【0081】これらの増感色素のなかで特に好ましいものは、アミノ基含有増感色素であり、より具体的には、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物である。具体的に例示するならば、例えば、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル) 1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル) 1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジンなどのp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等を挙げることができる。

【0082】なお、上記増感色素のほかに、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール等の芳香族メルカプト化合物；ミヒラーズケトン等のジアルキルベンゾフェノン系化合物；ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチクリコネート、ペンタエリスリールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール 50

化合物などの連鎖移動剤を、光重合開始剤とともに使用してもよい。

【0083】本発明の光重合性組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤に加え、色材を含有させることによりカラーフィルターの画素(赤、青、緑の画素および樹脂ブラックマトリクス)の形成に有効な光重合性着色組成物となすことができる。カラーフィルターの画素を形成させるための色材としては、各種染料が使用できるが、耐熱性、耐光性等の点から顔料が好ましい。

【0084】本発明の光重合性着色組成物に使用される着色顔料としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリノン系等の有機顔料の他に種々の無機顔料等も利用可能である。例えば、下記に示すC. I. (カラーインデックス)ナンバーの顔料等を好適に用いることができる。

【0085】C. I. 赤；9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240

C. I. 青；15、15；6、22、60、64

C. I. 緑；7、36

C. I. 黒；7

C. I. 黄色；20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、139、147、148、153、154、166、168

C. I. オレンジ；36、43、51、55、59、61

C. I. バイオレット；19、23、29、30、37、40、50

C. I. 茶；23、25、26

【0086】また本発明の光重合性着色組成物を用いて、カラーフィルターの樹脂ブラックマトリクスを形成する場合には、黒色の色材が用いられる、黒色色材は黒色の単色の色材を単独もしくは複数使用しても、或いは、赤、緑、青色等の色材の混合して使用してもよい。また、これら色材は無機または有機の顔料、染料の中から適宜選択することができる。使用する色材が無機、有機顔料の場合には平均粒径1μm以下、好ましくは0.5μm以下に分散処理して用いるのが好ましい。

【0087】混合使用可能な色材の具体例としてはビクトリアピュアブルー(42595)、オーラミンO(41000)、カチロンブリリアントフラビン(ベシック13)、ローダミン6GCP(45160)、ローダミンB(45170)、サフラニンOK70:100(50240)、エリオグラウシンX(42080)、No. 120/リオノールイエロー(21090)、リオノールイエローGRO(21090)、シムラーファストイエロー8GF(21105)、ベンジジンイエロ

ー4T-564D (21095)、シムラーファストレッド4015 (12355)、リオノールレッド7B4401 (15850)、ファーストゲンブルーTGR-L (74160)、リオノールブルーSM (26150)、リオノールブルーES (ピグメントブルー15:6)、リオノーゲンレッドGD (ピグメントレッド168)、リオノールグリーン2YS (ピグメントグリーン36)等が挙げられる(なお、上記の()内の数字は、カラーインデックス(C. I. No.)を意味する)。

【0088】また、さらに他の混合使用可能な顔料についてC. I. ナンバーにて示すと、例えば、C. I. 黄色顔料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C. I. オレンジ顔料36、43、51、55、59、61、C. I. 赤色顔料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C. I. バイオレッド顔料19、23、29、30、37、40、50、C. I. 青色顔料15、15:1、15:4、22、60、64、C. I. 緑色顔料7、C. I. ブラウン顔料23、25、26等を挙げることができる。

【0089】また、単独使用可能な黒色色材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック等が挙げられる。これらの中で、カーボンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましい。カーボンブラックの例としては、以下

のようなカーボンブラックが挙げられる。
三菱化学社製(商品名): MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900。

【0090】デグサ社製(商品名)Printex95、Printex90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、PrintexA、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100。

【0091】キャボット社製(商品名): Monarch460、Monarch430、Monarch280、Monarch120、Monarch800、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、BLACK PEARLS480、PEARLS130

コロニヤン カーボン社製: RAVEN11、RAVEN15、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040

なお、上記のカーボンブラックは、他の黒色または有色の無機、有機顔料と併用しても良い。又、高い光学濃度及び高い表面抵抗率を有する樹脂ブラックマトリクス

10の製造には樹脂被覆されたカーボンブラックを用いるのが特に好ましい。

【0092】本発明における光重合性組成物は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、光重合性モノマーを10~200重量部の範囲にするのが現像性、感度の観点から好ましく、光重合開始剤は0.05~70重量部の範囲で用いられるのが好ましい。また本発明の光重合性着色剤組成物において、色材は全固形分に対して、好ましくは15~70重量%の範囲で添加する。本発明ではこれら必須成分以外に有機溶剤、顔料分散剤、密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜添加することができる。また、基板との密着性を改善するため、シランカップリング剤を添加するのが好ましい。

【0093】シランカップリング剤の種類としては、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系等種々の物が使用できるが、特にエポキシ系のシランカップリング剤が好ましい。本発明の光重合性着色組成物は、常法に従って製造される。例えば色材と、有機溶剤、分散機能を有するアルカリ可溶性樹脂、顔料分散剤等を分散処理することによりインキを調製し、更にアルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤等を配合、混合し均一な溶液とすることにより得られる。

【0094】有機溶媒としては特に制限は無いが、例えば、ジイソプロピルエーテル、ミネラルスピリット、n-ペンタン、アミルエーテル、エチルカプリレート、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、イソブレン、エチルイソブチルエーテル、ブチルステアレート、n-オクタン、バルソン#2、アブコ#18ソルベント、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルブチレート、アブコシンナー、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン、メチルノニルケトン、プロピルエーテル、ドデカン、Socal solvent No. 1およびNo. 2、アミルホルメート、ジヘキシルエーテル、ジイソプロピルケトン、ソルベッソ#150、酢酸ブチル(n, sec, t)、ヘキセン、シェル TS 28 ソルベント、ブチルクロライド、エチルアミルケトン、エチルベンゾネート、アミルクロライド、エチレングリコールジエチルエーテル、エチルオルソホルメート、メトキシメチルペンタノン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルイソブチレート、ベンゾ

ニトリル、エチルプロピオネート、メチルセロソルブアセテート、メチルイソamilケトン、メチルイソブチルケトン、プロピルアセテート、アミルアセテート、アミルホルメート、ビスクロヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジペンテン、メトキシメチルペンタノール、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、プロピルプロピオネート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、カルビトール、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、ジグリム、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の有機溶剤を具体的に挙げることができる。

【0095】溶剤は各成分を溶解または分散させることができるもので、沸点が100～200℃の範囲のものを選擇するのが好ましい。より好ましくは120～170℃の沸点をもつものである。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用することができる。分散処理においては、特に顔料分散剤として高分子分散剤を用いると経時の分散安定性に優れるので好ましい。通常、色材はあらかじめペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ローミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザーなどを用いて分散処理するのが好ましい。分散処理により色材が微粒子化されるためレジストの塗布特性の向上が達成される。

【0096】サンドグラインダーで分散させる場合には、0.1から数ミリ径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散させる条件は、通常、温度は0℃から100℃であり、好ましくは、室温から80℃の範囲である。分散時間はインキの組成（色材、溶剤、分散剤）及びサンドグラインダーの装置サイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。

【0097】次に上記分散処理により得られたインキに

アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、有機溶剤を配合、混合し均一な溶液とする。製造工程においては微細なゴミ等の異物が感光液に混じることが多いため、得られた光重合性着色組成物はフィルター等により濾過処理するのが望ましい。

【0098】次いで、本発明の光重合性着色組成物を用いた赤、緑、青の各画素、樹脂ブラックマトリクス形成及びこれを有するカラーフィルターの製造方法について説明する。まず、透明基板上に、色材を含む光重合性着色組成物をスピナー、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、ロールコーター、スプレー等の塗布装置により塗布し、乾燥して塗布膜を形成した後、該塗布膜の上にフォトマスクを置き、該フォトマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化することにより所定の色のパターンが形成される。色材として赤、緑、青色色材を用いれば画素が形成でき、黒色色材を用いれば樹脂ブラックマトリクスが形成できる。この工程を繰り返すことによりカラーフィルターを形成する。

【0099】ここで用いる透明基板は、カラーフィルター用の透明基板であり、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート、或いは各種ガラス板等を挙げることができる。特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。

【0100】このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、あらかじめ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行うこともできる。乾燥にはホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブン等を用いることができ、好ましい乾燥条件は40～150℃、乾燥時間は10秒から60分の範囲である。

【0101】また、露光に用いる光源は、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の照射光の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

【0102】現像処理は、未露光部のレジスト（光重合性着色組成物）膜を溶解させる能力のある溶剤であれば特に制限は受けないが、アルカリ現像液を使用するのが好ましい方法である。このようなアルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭

10

20

30

40

50

酸カリウム、炭酸水素カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ剤、或いはジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド等の有機アルカリ剤を含有した水溶液が挙げられる。なお、溶解能力のある有機溶剤、例えばアセトン、塩化メチレン、トリクレン、シクロヘキサノン等は環境汚染、人体に対する有害性、火災危険性などをもつため好ましくない。

【0103】アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、湿潤剤、水酸基又はカルボン酸基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多いため添加するのは好ましい。例えば、現像液用の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を

【0104】現像処理方法については特に制限は無いが、通常、10～50℃、好ましくは15～45℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。形成された樹脂ブラックマトリクスおよび画素は画像形成後に膜強度、耐溶剤性および耐アルカリ性等の向上をはかるため、熱硬化処理を行う事が好ましい。この熱効果処理は150℃以上300℃未満で行う事が好ましい。150℃以下では熱硬化が不十分な為、膜強度、耐溶剤性および耐アルカリ性等に問題が生じやすい。300℃以上では、過度の体積収縮が起こり、基板に対する密着性や精度に問題が生じやすい。

【0105】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0106】バインダー樹脂の製造例1

n-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド56.4g(0.224モル)、アクリル酸43.6g(0.606モル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル2g、及びエタノール400gを反応容器に仕込み、窒素雰囲気下、78℃で5時間反応させた後、反応液を水に注ぎ、沈殿物を濾過し、減圧乾燥させることにより、n-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド/アクリル酸共重合体43gを得た。得られた共重合体は、KOHの中和滴定による酸価が282mg KOH/g、その酸価から換算したn-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド/アクリル酸の共重合割合がモル比で34/67であり、ゲルパーミエ

ーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が12000のものであった。

【0107】前記で得られた共重合体10g、p-メトキシフェノール0.015g、及びテトラエチルアンモニウムクロライド0.05gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート29.2gに溶解させた後、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート9.5gを滴下し、90℃で32時間反応させ、反応液を水に再沈殿し、乾燥させることにより、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するバインダー樹脂を得た。得られたバインダー樹脂は、n-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド/アクリル酸共重合体のカルボキシル基の82モル%が3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートで付加されたものであり、二重結合当量が426、酸価が27mg KOH/g、重量平均分子量が24700のものであった。

【0108】バインダー樹脂の製造例2

共重合割合がモル比で60/40であり、酸価が240mg KOH/g、重量平均分子量が13,800のスチレン/アクリル酸共重合体10g、p-メトキシフェノール0.05g、及びテトラエチルアンモニウムクロライド0.015gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.2gに溶解させた後、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート5.7gを滴下し、90℃で32時間反応させ、反応液を水に再沈殿し、乾燥させることにより、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するバインダー樹脂を得た。得られたバインダー樹脂は、スチレン/アクリル酸共重合体カルボキシル基の64モル%が3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートで付加されたものであり、二重結合当量が550、酸価が56mg KOH/g、重量平均分子量が20,100のものであった。

【0109】色材インキ調製例1

成分の色材としてのフタロシアニンブルー(東洋インキ社製「リオノールブルーES」)22.4gを、高分子分散剤(ビッケミー社製「Disperbyk161」)8.97g、及び分散助剤(ゼネカ社製「ソルスパス5000」)1.12gと共に、溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート74g、及び、0.5mm径のジルコニアビーズを入れたペイントコンディショナーに仕込み、25～45℃で6時間分散処理することにより、青色インキを調製した。

【0110】実施例1

アルカリ可溶性樹脂としての前記バインダー樹脂の製造例1で得られた樹脂溶液5.63g、光重合性モノマーとしてのジペンタエリスリトールヘキサアクリレート0.75g、光重合開始剤としての2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール0.10g、増感色素としての4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン0.07

g、連鎖移動剤としての2-メルカプトベンゾチアゾール0.02g、色材としての前記調製例1で得られた青色インキ5.67g、及び弗素系界面活性剤（住友スリーエム社製「FC-430」）0.001gを、溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート12.65gに加えて、攪拌、混合することにより、光重合性組成物塗布液を調製した。

【0111】この光重合性組成物塗布液をスピンコーターにてガラス基板（旭硝子社製「AN635」）に塗布し、ホットプレートにて70℃で2.5分間乾燥させることにより、光重合性組成物層を形成した。次いで、この光重合性組成物層を超高圧水銀灯で200mj/cm²の露光量で露光した後、空气中、230℃で30分間の熱処理（ポストバーク）を施すことにより、重合、硬化させて着色樹脂層とした。

【0112】この着色樹脂層を有するガラス基板について、波長450nmにおける光線透過率を分光光度計（日立計測エンジニアリング社製「U-3500」）を用いて測定した。引き続いて、この着色樹脂層を有するガラス基板を230℃で3時間放置した後、その光線透

* 過率を前記と同様にして測定したところ、予め測定したポストバーク後の着色樹脂層を有するガラス基板の光線透過率に対して、光線透過率（%）の絶対値として2.16ポイントの低下量であった。

【0113】比較例1

アルカリ可溶性樹脂として前記バインダー樹脂の製造例2で得られた樹脂を用いた外は、実施例1と同様にして、光重合性組成物塗布液を調製し、評価した。光透過率の低下量は光線透過率（%）の絶対値として3.67ポイントであった。

【0114】このように、本発明の光重合性組成物により形成された着色樹脂層は、高温下に晒されても、比較例に代表される従来の光重合性組成物の場合に較べて、光線透過率の低下が小さく結果として色劣化が少ないことが明らかである。

【0115】

【発明の効果】本発明によれば、良好な画像形成性を有すると共に耐熱性に優れた光重合性組成物、及び、該光重合性組成物を用いたカラーフィルタを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01L 27/14

識別記号

F I

H01L 27/14

ターマコード（参考）

D

(72)発明者 藤原 英資

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AB13 AC01 AD01
BC13 BC83 BC85 BC92 BD23
BD24 BD29 CA00 CC11 FA17
2H048 BA02 BA11 BA45 BA48 BA58
BB03 BB14 BB32 BB42 BB46
2H091 FA02Y FB04 LA04
4J027 AA02 AJ01 AJ04 BA18 BA19
BA20 BA23 BA24 BA25 CB10
CC03 CC04 CC05 CD10
4M118 AA08 AA10 AB01 GC07 GC17